

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157366

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl. C08G 63/183
C08G 63/78
C08G 63/91
// C08G 18/42
C08G 59/40

(21)Application number : 07-315612

(71)Applicant : TOYO RIKEN KK

(22)Date of filing : 04.12.1995

(72)Inventor : YANAGI MASAKATA

(54) POLYESTER RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester resin which is excellent in thermal, physical, and mechanical properties and is useful for a toner binder, electronic apparatuses, automotive and building adhesives, etc., by melt mixing three specific components.

SOLUTION: This polyester resin is formed from a high-molecular polyester component (A) contg. a polyalkylene terephthalate, a component (B) comprising at least one compd. selected from among dicarboxylic acid and diols and capable of depolymerizing and copolymerizing the polyalkylene terephthalate of component A, a polyfunctional component (C) capable of bonding to at least one type of terminal group or reactive side-chain group of components A and B, and, if necessary, a monofunctional component (D) capable of bonding to at least one type of terminal group or reactive side-chain group of components A and B, has a softening point of 80-200°C and a glass transition point of 30-70°C, and is synthesized by melt mixing components A, B, and C at 100-300°C or by melt mixing components A, B, C, and D.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157366

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|--------|--------|----------------|--------|
| C 0 8 G | 63/183 | NNA | C 0 8 G 63/183 | NNA |
| | 63/78 | NLM | 63/78 | NLM |
| | 63/91 | NLL | 63/91 | NLL |
| // C 0 8 G | 18/42 | NDW | 18/42 | NDW |
| | 59/40 | N J X | 59/40 | N J X |
| 審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-315612

(22) 出願日 平成7年(1995)12月4日

(71) 出願人 591134074

東洋理研株式会社

東京都立川市泉町935番地

(72) 発明者 柳 正名

東京都立川市泉町935番地 東洋理研株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂、及び該ポリエステル樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 優れた熱的特性、物理的特性及び機械的特性を有し、トナー用バインダー樹脂、電子機器、自動車及び建築用の接着剤、コーティング剤、シーリング剤などとして利用可能で、かつ低価格で効率的に製造できるポリエステル樹脂を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアルキレンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(B) ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少なくとも1種であって、成分(A)のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分、ならびに(C) 成分(A) 及び成分(B) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る多官能成分から構成されているポリエステル樹脂。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアルキレンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(B) ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少なくとも1種であって、成分(A)のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分、ならびに(C) 成分(A) 及び成分(B) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る多官能成分から構成されているポリエステル樹脂。

【請求項2】 (D) 成分(A) 及び成分(B) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る単官能成分を含む、請求項1記載のポリエステル樹脂。

【請求項3】 (A) ポリアルキレンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(E) 成分(A) のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得るポリエステルから構成されているポリエステル樹脂。

【請求項4】 (D) 成分(A) 及び成分(E) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る単官能成分を含む、請求項3記載のポリエステル樹脂。

【請求項5】 さらに、(B) ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少なくとも1種であって、成分(A) のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分を含む、請求項3又は4記載のポリエステル樹脂。

【請求項6】 軟化点が80℃～200℃である請求項1～5の何れか1項記載のポリエステル樹脂。

【請求項7】 ガラス転移点が30℃～70℃である請求項1～6の何れか1項記載のポリエステル樹脂。

【請求項8】 (A) ポリアルキレンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(B) ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少なくとも1種であって、成分(A) のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分、ならびに(C) 成分(A) 及び成分(B) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る多官能成分を、100～320℃で熔融混合することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項9】 さらに(D) 成分(A) 及び成分(B) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る単官能成分を加える、請求項7又は8記載の製造方法。

【請求項10】 (A) ポリアルキレンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(E) 成分(A) のポリアルキレンテレフタレートと解重合し、かつ共重合し得るポリエステルの、100～320℃で熔融混合することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項11】 さらに(D) 成分(A) 及び成分(E) の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る単官能成分を加える請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 さらに、(B) ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少なくとも1種であって、成分(A) のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分を加える請求項10又は11記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質ポリエステル樹脂、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性、電気的特性、機械的特性などが優れているので、繊維材料、フィルム材、エンジニアリングプラスチックなどとして広範囲に使用されている。このポリエステル樹脂は、通常、ジカルボン酸及びジオール類をエステル化、又はエステル交換する重縮合反応で製造されているため、その製造には真空中で重縮合反応を行うことができる高価な設備が必要となる。近年、ポリエステル樹脂は、トナーのバインダー樹脂、電子機器、自動車及び建築用の接着剤、コーティング剤、シーリング剤として使用されるようになり、このような利用分野では用途毎にポリエステル樹脂に様々な特性が要求される。この要求に答えるため、多様なポリエステル樹脂を、従来どうりジカルボン酸、ジオール類などの原料を選択し、高価な設備を用いて製造しなければならないので、生産コストが著しく上昇するという問題が生じた。また、このような利用分野で用いるポリエステル樹脂は、芳香核を含む高沸点の成分を原料とするため、高真空中でも重縮合反応速度が極めて遅く、その生産性の低さが製造コストをさらに上昇させることも問題になった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた熱的特性、物理的特性及び機械的特性を有し、トナー用バインダー樹脂、電子機器、自動車及び建築用の接着剤、コーティング剤、シーリング剤などとして利用可能で、かつ低価格で効率的に製造できるポリエステル樹脂、及びその製造方法を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため、大量に生産され、かつ安価なポリアルキレンテレフタレートを改質し、所望の熱的特性、物理的特性及び機械的特性を有するポリエステル樹脂を、低価格で効率的に製造することを試みた。その結果、常圧下、所定の温度で、ジカルボン酸、ジオール及び特定のポリエステル（以下、ジカルボン酸等という。）の少なくとも1種と、ポリアルキレンテレフタレートを熔融混合することにより、改質ポリエステル樹脂が得られるという知見を得た。さらに本発明者らは、この改質ポリエステル樹脂は、原料としたポリアルキレンテレフタレートよりも、融点は低下するが、シャープな融点を示し、かつガラス転移温度も所望の範囲にあるポリエステル樹脂が得られるという知見を得た。

【0005】この改質は次の機序で起こると考えられる。すなわち、所定の温度、かつ常圧下で、ポリアルキレンテレフタレートとジカルボン酸等を熔融混合する

と、ジカルボン酸等が、ポリアルキレンテレフタレート
のエステル結合を解重合し、次いでこの解重合でポリマ
鎖端に位置するジカルボン酸等が他のエステル結合とエ
ステル交換反応を行い、新たなエステル結合を形成し共
重合を行う。このようにして、ジカルボン酸等がポリア
ルキレンテレフタレートに取り込まれ、改質ポリエステ
ル樹脂が形成されるのである。なお、ポリエステルを用
いず、ジカルボン酸及びジオールの少なくとも1種を使
用した場合、ポリエステル樹脂の重合度が低下するの
で、ポリアルキレンテレフタレートの末端にあるCOO
H基、又はOH基に、多官能化合物、主として2官能の
化合物を反応させて、低重合度ポリエステル樹脂を結合
させ、重合度を必要レベルまで回復させる必要がある。
本発明は、このような知見に基づいてなされた発明であ
る。

【0006】したがって、本発明は、(A) ポリアルキレ
ンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(B)
ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少なくとも1種
であって、成分(A)のポリアルキレンテレフタレートを
解重合し、かつ共重合し得る成分、ならびに(C)成分
(A)及び成分(B)の末端基又は側鎖反応基の少なくと
も1種と結合し得る多官能成分から構成されているポリエ
ステル樹脂を提供する。また、本発明は、(A) ポリアル
キレンテレフタレートを含む高分子ポリエステル成分、
(E)成分(A)のポリアルキレンテレフタレートを解重合
し、かつ共重合し得るポリエステルから構成されている
ポリエステル樹脂を提供する。さらに、本発明は、(A)
ポリアルキレンテレフタレートを含む高分子ポリエステ
ル成分、(B)ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少
なくとも1種であって、成分(A)のポリアルキレンテレ
フタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分、ならび
に(C)成分(A)及び成分(B)の末端基又は側鎖反応基の
少なくとも1種と結合し得る多官能成分を、100～3
20℃で熔融混合することを特徴とするポリエステル樹
脂の製造方法を提供する。

【0007】さらに、本発明は、(A) ポリアルキレンテ
レフタレートを含む高分子ポリエステル成分、(E)成分
(A)のポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ
共重合し得るポリエステルを、100～320℃で熔融
混合することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法
を提供する。次に、本発明を詳細に説明する。本発明で
用いる成分(A)は、ポリアルキレンテレフタレートの重
合体、又はその共重合体であり、ポリアルキレンテレフ
タレートを60～100重量%、好ましくは80～10
0重量%、さらに好ましくは90～100重量%含む高
分子ポリエステル成分である。ポリアルキレンテレフタ
レートを60重量%以上にする理由は、これよりも少な
いと、他の添加成分による軟化点及びガラス転移点の低
下が大きくなり、本発明において所望の軟化点及びガラ
ス転移点を達成できないからである。

【0008】また、成分(A)のポリアルキレンテレフタ
レートは少なくとも1種のアリレンを含み、具体的な
例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロ
ピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、
ポリジェチレンテレフタレート、ポリネオペンチルテレ
フタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタ
レート及びこれらの共重合体などがある。また、成分
(A)を構成するポリアルキレンテレフタレート以外の共
重合成分を挙げると、1,4-ベンゼンジメタノール、ビス
(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ポリオキシメチレン
(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンな
どの芳香族核を含むジオキシ化合物、4-(2-ヒドロキシ
エチル)オキシ安息香酸、クリコール酸などのオキシカ
ルボン酸、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸などの
ジカルボン酸などがある。成分(A)の分子量は、1,000
～30,000、特に10,000～20,000とするのが好ましい。こ
のように分子量を規定するのは、分子量が1,000よりも
低いと本発明で得られるポリエステル樹脂の分子量も低
くなり、所望の用途で十分な性能を発揮できないからで
あり、分子量が30,000よりも高いと製造工程で熔融粘度
が高くなりすぎ、成分(B)、(C)及び(D)との混練、及
び反応が進み難くなるからである。

【0009】なお、飲料用容器などに用いられた回収ベ
ットボトルを、本発明では、ポリアルキレンテレフタレ
ートとして使用することが可能である。したがって、本
発明はポリアルキレンテレフタレートのリサイクル及び
環境保護において優れた効果を有する。本発明で用いる
成分(B)は、ジカルボン酸及びジオールから選ばれる少
なくとも1種であって、成分(A)のポリアルキレンテレ
フタレートを解重合し、かつ共重合し得る成分である。
この成分(B)のジカルボン酸は、分子量1,000以下、特
に50～500であることが好ましい。このジカルボン酸の
具体的な例を挙げると、フタル酸、イソフタル酸、セバ
シン酸、イソデシルトはく酸、マレイン酸、フマル
酸、イタコン酸、グルタコン酸、シクロヘキサジカル
ボン酸、アジピン酸、シュウ酸、2,6-ナフタレンジカル
ボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などがあり、特
にイソタル酸、フタル酸、及びアジピン酸が好ましい。

【0010】成分(B)のジオールは、脂肪族ジオール及
び芳香族ジオールのいずれを用いてもよい。脂肪族グリ
コールとしては、直鎖状、または側鎖を有する2価のグリ
コールが使用でき、例えば、エチレングリコール、ブ
タンジオール、ジェチレングリコール、トリエチレン
グリコール、分子量500以下のポリエチレングリコー
ル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、
ネオペンチルグリコール、シクロヘキサレンジメタノール
などがある。また、芳香族ジオールとしては、芳香族グリ
コールがあり、具体的な例を挙げると、ポリオキシエ
チレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロ
パン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエ

チレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどがある。本発明ではこれらの成分(B)を単独で、又は2種以上組み合わせて使用することができる。また、(B)及び(C)成分の一つとして、4-(2-ヒドロキシエチル)オキシ安息香酸のようなオキシカルボン酸を用いることもできる。

【0011】本発明で用いる成分(C)は、成分(A)及び成分(B)の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る多官能化合物である。成分(A)及び成分(B)の末端基は、ヒドロキシル基又はカルボキシル基であり、側鎖反応基も同じである。したがって、成分(C)はこれらの基と結合し得る2価以上の化合物であって、その具体的な例を挙げると、4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアナート、2-クレゾールノボラックグリシジルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-ジグリシジルエーテル、ビスケテン、(N-フェニル)カルボジイミド、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)などがある。

【0012】本発明で用いる成分(D)は、成分(A)及び成分(B)の末端基又は側鎖反応基の少なくとも1種と結合し得る単官能化合物であり、したがって、前記成分(C)を単官能化した化合物を用いることができる。例えば、4-メチルフェニレンジイソシアナート、2-クレゾールグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ケテンなどである。これらの単官能成分は、本発明のポリエステル樹脂の重合度を必要以上に上げることなく、該ポリエステル樹脂の末端ないし側鎖の反応性基のカルボン酸基ないしヒドロキシ基と付加反応し、これを封鎖する。これにより、末端ないし側鎖に存在するカルボン酸基ないしヒドロキシ基が極度に減少し、これにより該ポリエステル樹脂の吸湿性、すなわち吸水性が大幅に低下する。これにより本発明のポリエステル樹脂が目標とする実用上の分野で、耐湿性が向上し、湿度によって樹脂の特性が影響されなくなる。

【0013】本発明で用いる成分(E)は、成分(A)のポリアルキレンテレフタレートと解重合し、かつ共重合し得るポリエステルである。成分(E)の具体的な例を挙げると、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンフタレート、ポリエチレンイソフタレートテレフタレートなど、及びこれらの共重合体がある。これらのポリエステルは、融点240℃以下であることが好ましく、また分子量が500~30,000、特に1,000~10,000であるのが好ましい。本発明のポリエステル樹脂は、軟化点を80

℃~200℃、特に100℃~180℃とし、ガラス転移点を30℃~70℃、特に45℃~65℃とするのが好ましい。ガラス転移点を30℃以上とすることにより、樹脂を通常の温度において粉体状で使用する場合、粉体相互の融着がなくなり、また70℃より低くすることにより、樹脂を粉体状にし易くなり、さらにこの粉体の硬さ、もろさが提言される、本発明が目標とする分野での使用に適した弾性が得られる。

【0014】次に、本発明のポリエステル樹脂製造工程における各成分(A)~(F)の使用量を説明する。成分(A)のポリアルキレンテレフタレート及び(E)のポリエステルは、共にエステル結合1個当たりの分子量を1モルとする。したがって、成分(A)がポリエチレンテレフタレートである場合、エステル結合を2個含む繰返しユニットの分子量が192であり、エステル結合1個当たりの分子量は96となる。本発明において、成分(A)と、成分(B)及び(E)の少なくとも1種の成分の使用割合は、成分(A)が95~50モル%、好ましくは90~70モル%であり、成分(B)及び(E)は、5~50モル%、好ましくは10~30モル%とするのが適当である。また、成分(C)は、0.1~30モル%、好ましくは1.0~20モル%加えるのが適当である。この割合を達成するためには、成分(C)は、成分(A)1モルに対し、0.001~0.3モル、好ましくは0.01~0.2モル加えるのが適当である。また、成分(D)は、成分(A)と、成分(B)及び/又は(E)との反応生成物の側鎖及び末端基を封鎖するのに必要な量を使用する。したがって、成分(A)~(C)によって変わってくるが、通常、成分(D)は0.1~2.0モル%、好ましくは0.5~1.5モル%とするのが好ましい。この割合を達成するためには、成分(A)1モルに対し、成分(D)を0.001~0.02モル、好ましくは0.005~0.015モル使用するのが適当である。

【0015】なお、成分(C)は、成分(B)によって解重合された成分(A)に、通常成分(B)と同一モル量添加すれば、重合度はもとの成分(A)と同一レベルに回復する。しかし、本発明の目標とする分野の重合度は成分(A)ほど高い必要はないので、通常、成分(C)の添加量は、成分(B)の添加量の60モル%以下とするのが好ましい。また、成分(A)と成分(B)及び/又は(E)との反応生成物、又はこれらと成分(C)との反応生成物の末端基数は通常、成分(A)1モルに対し2モル%程度(両末端)、成分(D)はこれを必要に応じ封鎖するものであるからその添加量は、0.1~2.0モル%とするのが好ましい。本発明のポリエステル樹脂は、次のように製造する。まず、ジカルボン酸及びジオールの少なくとも1種を含む成分(B)を用いる場合、成分(A)、(B)及び(C)を同時に加えても、また成分(A)及び(B)を溶解混合し、解重合及び新たな共重合が進んだ後に成分(C)を加えてもよく、成分(D)は、いずれの製造工程で加えても

よい。また、ポリアルキレンテレフタレートを解重合し、かつ共重合し得るポリエステル成分(E)を用いる場合、成分(A)及び(E)を同時に加え、成分(D)は、いずれの製造工程で加えてもよい。この場合も必要に応じて成分(C)を加えてもよい。また、ポリエステル成分(E)と同時に、成分(B)を用いることもでき、この場合、ポリエステル樹脂の重合度が低くなるのを避けるため、必要に応じて成分(C)を加える。

【0016】次に、本発明のポリエステル樹脂の製造条件について説明する。本発明においては、各成分を攪拌機のついた加熱ジャケット付き縦型バッチ反応釜、又は各成分を中で添加できるベント孔付きエクストルーダーを用いて加熱、混練するのが好ましい。各成分を添加する順序は前記の通りであるが、成分(C)及び成分(D)は、その機能を考慮して製造工程の後半で添加し、加熱、混練して反応させるのが好ましい。特に成分(D)はエクストルーダーを用いる場合、ポリエステル樹脂を吐出後、さらに適当な反応槽中又はギヤポンプを設け、ここで添加しても良い。製造における温度は、基本的には用いる成分及び反応生成物の融点以上であって、各成分が熱分解を起さない温度である。一般的には100~320℃の範囲であり、通常100℃よりも低いと、熔融粘度が高くなり混練がし難くなり、また反応が遅くなる傾向がある。また、製造工程の圧力は常圧が好ましい。本発明の方法では、通常、常圧でも十分反応が進むからである。なお、製造するポリエステル樹脂の性質、材料の特性等を考慮して、必要な場合、製造工程を加圧してもよい。また、通常、触媒等がなくても本発明のポリエステル樹脂を製造することができるが、製造するポリエステル樹脂の性質、材料の特性等を考慮して使用することができる。また、本発明の製造方法では、各成分が熔融状態で混練する場合、反応速度が速く短時間でポリエステル樹脂を製造することができる。例えば、エクストルーダーを用いる場合には、通常その平均滞留時間は50分以下で十分であり、好ましくは10~30分程度である。

【0017】

【発明の効果】本発明により、優れた熱的特性、物理的特性及び機械的特性を有し、トナー用バインダー樹脂、電子機器、自動車及び建築用の接着剤、コーティング剤、シーリング剤などとして利用可能であるポリエステル樹脂を、低価格で効率的に得ることができた。本発明の樹脂と同じ利用分野で用いられる、従来のポリエステル樹脂は、ランダム共重合体であり、結晶性が低く融点極めて曖昧であった。このためトナーのバインダー樹脂として用いると、定着性を高めるために加熱すると、耐オフセット性が低くなるという問題があった。これに対し、本発明のポリエステル樹脂は、結晶性が高く融点が明瞭であり、したがって、トナーのバインダー樹脂として用いると、定着性が良く、さらに耐オフセット性が

高い。また従来のランダム共重合体のポリエステル樹脂では、ガラス転移温度の低下を防ぐ為、高価で、重縮合反応しにくい芳香核を含む高沸点の成分が共重合成分として使用されていた。これに対し、本発明はランダム共重合体でないで、芳香核を含む高沸点の成分を用いる必要がない。さらに、従来技術のポリエステル樹脂は高真空下での重縮合反応により製造していたが、本発明のポリエステル樹脂は、熔融押出機などを用い極めて短時間で、安価でかつ高効率で製造できる。また、本発明のポリエステル樹脂は、従来のポリエステル樹脂と比べ、吸湿性がかなり低い。このように、本発明のポリエステル樹脂は、従来の同一利用分におけるポリエステル樹脂と比較し、著しく優れた効果を有する。次に、実施例により本発明を詳細に説明する。

【0018】

【実施例】

【実施例1~4】PETレジン(J-001、三井石油化学株式会社、粘度(IV)0.57、ガラス転移点(Tg)70℃、軟化点(Tm)250℃、DEG=1.95重量%)を10kgと、表1に示した所定量の各成分を小型Vブレンダーでブレンドした後、280℃に加熱した20mmのベント付き1軸エクストルーダーを通して熔融混合した。同時に、ベント孔から表1で示した所定量の各成分を所定の割合になるように振動式粉体自動計量添加装置又は液体自動計量添加装置を用いて添加した。この装置を用いて熔融混合を継続したところ、PETレジン10kgの反応を完了するのに表1に示した時間を要した。

【0019】また、得られた製品のIV、Tg、Tmはそれぞれ表2に示したとおりになった。さらに、40℃、相対湿度(RH)80%で24時間放置した後、25℃、RH50%の環境下に2時間放置した試料の水分率をカルフィッシャー水分計(京都電子工業(株)、MKC-3P)で吸湿度を判定し、得られた樹脂を粗粉砕し、16メッシュパス、20メッシュオンの粉体10gをアイカ分析用粉砕機(柴田科学器械工業製)で、さらに60秒粉砕後、150μmのふるいにかけて、通過しない粉体の量をはかり、これを残存率とした。この吸湿度及び残存率は、それぞれ表2に示した通りであった。

【実施例5~8】エクストルーダー出口にギヤポンプを設け、ギヤポンプ入り口部から液体自動計量添加装置を用いて表3に示した所定量の各成分を吐出製品量当りそれぞれ表3に示した量になるように連続的に添加した。得られた樹脂のIV、Tg、Tm、吸湿度はそれぞれ表3に示した通りであった。

【0020】【比較例1】テレフタル酸35g、エチレングリコール35gを、流下式コンデンサーを装着したポリエステル試験管重合装置に入れ、シリコンバス中で攪拌、加熱してエステル化反応を4時間行った。次いで、ポリオキシプロピレン(2,0)-2、2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスA-P
O₂) 10g、ジエチレングリコール5g、1,4-ブ
タンジオール5g、イソフタル酸10gを加えた後、触
媒として三酸化アンチモンを加え、攪拌しながら徐々に
真空を高め、1時間後に真空度0.1mmHg、加熱バス温
を280℃とし、8時間重縮合を行った。得られた樹脂
のIVは0.51、T_gは66℃、T_mは138℃であっ
た。実施例1と同様に吸湿率を測定したところ、0.32*

*%であった。またこの樹脂を粗粉碎し、16メッシュバ
ス、20メッシュオンの粉体にし、該粉体10gをアイ
カ分析用粉碎機(柴田科学器械工業製)で60秒粉碎
後、150μmのふるいにかけ、通過しない量をはか
り、これをもって残存率とした。残存率は29%であっ
た。

【0021】

【表1】

表 1

| 実施例 | 成分(B)又は(E) | | | 添加剤 成分(C) | 反応混 合時間 (分) |
|-----|------------|--------------------|---------------------|--------------|-------------------|
| | ジカルボン酸 | ジオール | ポリエステル | | |
| 1 | イソフ タル酸 | 600 | | #1 600 | 15 |
| 2 | | ブロビレ ングリ コール | 500 | #2 700 | 14 |
| 3 | | | ポリエチ レンアジ ベート | #1 100 | 17 |
| 4 | フタル酸 | 300 | ネオベン チルグリ コール | 300 | #1 600 14 |

#1 2-クレゾールノボラックグリシジルエーテル
(YDQN-701, 東都化成株式会社)

#2 4-メチル-1,3-フェニレンジイソシアネート

※ ※【表2】

【0022】

表 2

| 実施例 | IV | T _m ℃ | T _g ℃ | 吸湿率 % | 残存率 % |
|-----|------|---------------------|---------------------|----------|----------|
| 1 | 0.51 | 151 | 63 | 0.28 | 25 |
| 2 | 0.52 | 155 | 62 | 0.27 | 22 |
| 3 | 0.59 | 158 | 66 | 0.32 | 29 |
| 4 | 0.50 | 146 | 60 | 0.30 | 26 |

★ ★【表3】

【0023】

表 3

| 実施例 | 成分(D) (末端封鎖成分) | | 特 性 | | | |
|-----|-----------------------|-----|------|---------------------|---------------------|----------|
| | (g) | | IV | T _m ℃ | T _g ℃ | 吸湿率 % |
| 5 | 4-メチルフェニレン イソシアナート | 100 | 0.51 | 150 | 64 | 0.10 |
| 6 | 同 上 | 100 | 0.51 | 156 | 62 | 0.09 |
| 7 | 同 上 | 100 | 0.58 | 159 | 67 | 0.12 |
| 8 | フェニルグリシ ジルエーテル | 50 | 0.50 | 148 | 60 | 0.11 |